

## PRODUCTION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE COATING MATERIAL

Patent Number: JP11172161  
Publication date: 1999-06-29  
Inventor(s): MIURA NORIO; KIMURA TSUNEO; UMEMOTO AKIO; INOUE HITOSHI  
Applicant(s):: KASEI OPTONIX CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11172161  
Application Number: JP19970369727 19971211  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D5/24 ; B02C19/06 ; C09D5/00 ; H05F1/00  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method capable of producing transparent conductive coating materials in a short time, having little deterioration with age and manifesting constant quality.

**SOLUTION:** Raw materials of the transparent conductive coating material mainly comprising transparent conductive fine powder having 0.2  $\mu$ m of primary average diameter, a transparent binder and an organic solvent are pulverized by colliding the raw materials each other under a high pressure or colliding then to a colliding plate and the transparent conductive fine powder is dispersed in the binder.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172161

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 D	5/24	C 0 9 D	5/24
B 0 2 C	19/06	B 0 2 C	19/06 A
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00 P
H 0 5 F	1/00	H 0 5 F	1/00 E

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平9-369727	(71) 出願人	390019976 化成オプトニクス株式会社 神奈川県小田原市成田1060番地
(22) 出願日	平成9年(1997)12月11日	(72) 発明者	三浦 典夫 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内
		(72) 発明者	木村 恒夫 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内
		(72) 発明者	梅本 明夫 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電塗料の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 径時変化が少なく、品質の一定した透明導電性塗料を短時間で製造し得る製造方法を提供する。

【解決手段】 平均一次粒子径が0.2 μm以下の導電性微粉末と透明なバインダーと有機溶媒とを主成分とする導電性塗料原料を高圧下において該原料相互間で衝突させるかもしくは衝突板上に衝突させることによって、上記導電性微粉末を粉砕すると共に、上記バインダー中に上記導電性微粉末を分散させる透明導電塗料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均一次粒子径が0.2  $\mu\text{m}$ 以下の導電性微粉末と透明なバインダーと有機溶媒とを主成分とする導電性塗料原料を高圧下において該原料相互間で衝突させるかもしくは衝突板上に衝突させることによって、上記導電性微粉末を粉砕すると共に、上記バインダー中に上記導電性微粉末を分散させることを特徴とする透明導電塗料の製造方法。

【請求項2】 2個の対向するノズルからそれぞれジェット流として上記導電性塗料原料を噴出させ、上記ジェット流中に吸い込まれた上記導電性塗料原料同士を衝突させることを特徴とする請求項1記載の透明導電塗料の製造方法。

【請求項3】 上記高圧を与える手段として3本ブランジャータイプのポンプを用いることを特徴とする請求項1ないし請求項2記載の透明導電塗料の製造方法。

【請求項4】 上記高圧が100MPaより大であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の透明導電塗料の製造方法。

【請求項5】 上記導電性塗料原料中に界面活性剤及び／又はカップリング剤を含有することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の透明導電塗料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明なガラスや樹脂フィルム等に塗布して、電磁波遮蔽、静電遮蔽、帯電防止、赤外線遮蔽、紫外線遮蔽等の目的に好適に利用可能な透明導電塗料の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 従来、透明導電膜の製造方法としては、透明な有機又は無機系バインダーを有機溶媒に溶解させ、これに平均粒径が0.2  $\mu\text{m}$ 程度の酸化錫、酸化インジウム、錫含有酸化インジウム(ITO)等を主成分とする導電性微粉末を混合した塗料をガラス、透明プラスチックフィルム等の基材表面に塗布する方法が知られている(特開平6-49394公報参照)。これらの塗料の製造には、工業的にはバッチ式のボールミル、連続式のサントミル等のミル中で溶剤中及びバインダーに分散させたバインダー及び導電性微粉末からなる塗料原料を混合・分散させる方法が採られているが、目的とする品質(特に、透明度、ハーズ、表面抵抗値等)のものを得るためには原料の混合並びに分散処理に長時間を要し、その生産性が著しく悪かった。

【0003】 また、塗料中に導電性微粉末を高度に分散させ、塗料の品質を安定化させるためにはこれらの主原料である、導電性微粉末やバインダー並びにこの時用いる有機溶媒、更には分散安定剤(界面活性剤、カップリング剤、増粘剤)等の選定やそれらの添加順序が重要と考えられている。確かに、分散安定剤の選定は重要であ

り、導電性微粉末が凝集して沈降したり、増粘してゲル化する現象は、分散安定剤の選定不良と機械的分散不良に起因することが多い。

【0004】 これまで透明導電塗料は、その各構成原料を高度に分散させるためには、先ず径が0.7~3mm程度の粒径の大きなビーズ等のメディアで塗料原料を分散させて10  $\mu\text{m}$ 以上の粗大凝集粒子を解砕し、次に粒径が0.1~0.5mm程度の小さい粒径のメディアで長時間分散処理していた。そして、この分散処理を、粒径が0.1~0.5mm程度の小さい粒径のメディアを用いて一度に実施すると粗大凝集粒子の解砕が遅れ、目的の品質のものを得るためには非常に長時間を要していた。

【0005】 さらに、メディアの磨耗があり、メディアの管理を十分にしておかないと得られた塗料の品質の経日変動の問題があった。本発明は上記の問題を解決するもので、その目的とするところは品質が一定で、短時間に透明導電性塗料を製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、

(1) 平均一次粒子径が0.2  $\mu\text{m}$ 以下の導電性微粉末と透明なバインダーと有機溶媒とを主成分とする導電性塗料原料を高圧下において該原料相互間で衝突させるかもしくは衝突板上に衝突させることによって、上記導電性微粉末を粉砕すると共に、上記バインダー中に上記導電性微粉末を分散させることを特徴とする透明導電塗料の製造方法。

(2) 2個の対向するノズルからそれぞれジェット流として上記導電性塗料原料を噴出させ、上記ジェット流中に吸い込まれた上記導電性塗料原料同士を衝突させることを特徴とする上記(1)記載の透明導電塗料の製造方法。

(3) 上記高圧を与える手段として3本ブランジャータイプのポンプを用いることを特徴とする上記(1)ないし(2)記載の透明導電塗料の製造方法。

(4) 上記高圧が100MPaより大であることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の透明導電塗料の製造方法。

(5) 上記導電性塗料原料中に界面活性剤及び／又はカップリング剤を含有することを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の透明導電塗料の製造方法である。

【0007】 以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の透明導電塗料は、バインダーを有機溶媒中に溶解もしくは分散させ、これに一般の汎用攪拌器等で予備的に混合することによって得られた導電性塗料原料に圧力を加えて高圧下で衝突させることによって分散、混合することによって得る。

【0008】導電性粉末としては、酸化錫、酸化インジウムを主成分とする粉末を単独もしくは混合して用いる。特に、酸化錫又は酸化インジウムには導電性を高めるために、アンチモン、錫、マグネシウム、ガリウム、チタン、燐、亜鉛、フッ素等の元素が少量、例えば0.1~20重量%程度含有させたものを用いても良い。また、導電性ととも赤外線遮蔽能力を高めるために、これらの導電性粉末に酸素欠陥を助長する処理、例えば窒素等の不活性ガス雰囲気での熱処理や水素等の還元性雰囲気での熱処理を行ったものを用いても良い。また、これらの導電性粉末は、予めシランカップリング剤等の表面処理剤で表面処理したものを用いても良い。導電性粉末の粒子径としては、平均1次粒子径が0.2 $\mu$ m以下、好ましくは0.1 $\mu$ m以下のものを用いる。平均1次粒子径が0.2 $\mu$ mより大きいものを用いると可視光の散乱が多くなるため、得られた導電性塗料を用いて塗膜化した場合、塗膜の透明性が低下するので好ましくない。導電性塗料原料中の導電性微粉末添加量は粘度、透明性等の点から、全原料の1~40重量%とすることが好ましい。

【0009】この時用いられるバインダーは、有機系のバインダーとしては、熱可塑性樹脂（アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニール樹脂等）、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等）、UV硬化樹脂（多官能アクリル樹脂、エポキシカチオン系樹脂等）等が使用できる。また、無機系バインダーとしては、テトラメトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の加水分解物、変性シリコンオリゴマー、反応性シリコン樹脂等が使用できる。

【0010】更に、この時使用される有機溶剤としては、バインダー樹脂、界面活性剤、カップリング剤を溶解させることが出来れば特に制限は無いが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ヘンタノール等の中から1種以上が用いられる。

【0011】また、本発明の透明導電性塗料の製造を行う際にも塗料原料中に更に界面活性剤、カップリング剤、増粘剤等の分散安定剤を用いることが好ましい。但し、予め導電性微粉末をカップリング剤等で表面処理した場合には、界面活性剤又は、及びカップリング剤等の分散安定剤は必須のものではないが、特に表面処理を施していない導電性微粉末の場合には、界面活性剤又はカップリング剤のどちらか一方又は両方を添加しておくことが良い。これらの分散安定剤の中、界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、両性イオン系、ノニオン系など、何れも使用出来るが、特にノニオン系が発泡が

無く使い易い。ノニオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンドデシルアルコールエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等が挙げられる。また、カップリング剤としては、シラン系が有名であるが、チタン系、アルミ系その他ジルコニア系など何れも使用できる。これらの界面活性剤及び又はカップリング剤の添加量は、導電性微粉末に対して0.1~10重量%の割合で添加され、予め有機溶媒と良く混合して使用する。なお、これらの界面活性剤及び又はカップリング剤の添加量が上記範囲よりも多くても少なくても、導電性微粉末の分散性及び安定性が不安定となり、目的品質の透明導電性塗料の製造が出来なくなるので注意を要する。

【0012】導電性微粉末とバインダー（有機及び又は無機系バインダー）の添加量の関係は塗膜の透明性、導電性に重要である。通常、バインダーの量は、導電性微粉末100重量部に対して、10~100重量部の割合で含有されるように添加される。バインダーの含有量が25重量部よりも少ないと導電性微粉末の隙間を埋められず、ヘーズの高い、透明性の悪い塗膜となる。逆にバインダーの含有量が100重量部よりも多いと塗膜の透明性は良いが、塗膜中の導電性微粉末含有量が少なくなるため、導電性、赤外線遮蔽性等が悪化する。

【0013】また、導電性微粉末とバインダーとの添加順序は特に限定はされないが、分散混合性促進の面からは経験的に判断すると、バインダーを混合し、次に界面活性剤及び又はカップリング剤を添加し、最後に導電性微粉末を添加すると良い。尚、本発明では、必要に応じて紫外線吸収剤、透明着色剤、その他の目的とする有機、無機系の添加剤が入っていても良い。

【0014】かくして、予備混合を終えた上述の塗料原料混合物は、粉碎分散装置内に充填され、塗料原料混合物中の固体粒子が微粉碎されると共に同時に分散される。本発明で用いる粉碎分散装置は、原料を通過させる流路中の所定の場所にノズルを有し、該装置の内部を加圧し、高圧化して、該ノズルから噴出する塗料原料混合物相互ないし該塗料原料混合物と衝突板との衝突によって原料中の粒子の粉碎、分散を進める機能を有した、いわゆるジェット粉碎機に似た粉碎分散装置を用いて塗料原料混合物を分散処理させるもので、特に、装置の内部の流路を二流路に分岐させた後、途中から先の両流路の端（ノズル部分）を対向させて再合流するような流路構造にしておき、原料投入口に予備混合を終えた上述の塗料原料混合物を投入して装置内を加圧することによって、塗料原料混合物を一口の流路に分離した後、両流路からの塗料原料混合物を対向する流路面（ノズル）から高圧下で対向衝突させた後、回収することによって塗料原料混合物を分散化させるタイプの粉碎分散装置を用いるとより効率的に良好な品質の透明導電性塗料が得られるので好ましい。この時、装置内（原料）に加えらる

圧力は100から350MPa(1000から3500kgf)が好ましい。原料に加えられる圧力が100MPaよりも小さいと、導電性微粉末の解砕が不十分であり、塗料を繰り返し処理しても十分な透明性が得られない。一方、圧力が350MPaを超えると、装置の高圧配管部分の装置コストが高価となることと、対向衝突部分の材質(ダイヤモンド)磨耗が激しくコストアップとなるためやはり好ましくない。

【0015】本発明を実現出来る具体的な装置としては、市販品では、ジーナス社製の湿式ジェットミル(製品名:GENUS-PY)やスギノマシン社製のアルティマイザーシステム(TM)等の湿式ジェットミルが好適に利用できる。これらの装置を用いれば、通常1~5パス処理で透明性導電塗料が製造され、従来の工業的な塗料の製造装置として用いられているサンドミルは少なくとも10パス処理以上必要であったことに比べると大幅にスピードアップされることは明らかである。また、ボールミルやサンドミル等、メディアを用いる粉砕分散装置では、使用するビーズ等のメディアの磨耗による導電性微粉末の解砕度の経日変化があり、品質のバラツキがあったが、前記装置を用いた場合、原料に加える圧力を制御することにより品質をコントロール出来、日常の製造管理が極めて容易となるメリットがある。

【0016】

【作用】塗料原料混合物の液相下での加圧エネルギーが対向する流路からの高速ジェット流となって衝突し、導電性微粉末の凝集を解砕すると同時に圧力が急激に減少する時の膨張エネルギーによってより一層解砕され、その他の成分との微細混合も瞬時に達成される。特に本発明の方法によれば、塗料中の導電性粉末を可視光の波長よりも微細に粉砕分散させることが出来、透明度の良好な導電性塗料を製造することが出来る。

【0017】

【実施例】以下、本発明の代表的な実施例を挙げ、これと対比される比較例と併せて説明する。

(実施例1) 先ず、シクロヘキサノン63重量部に非イオン界面活性剤(ポリオキシエチレンデシルアルコールエーテル)1重量部と飽和ポリエステル系樹脂6重量部を溶解し、錫をドーピングした酸化インジウム微粉末(平均1次粒子径0.02 $\mu$ m)を30重量部を添加して、塗料原料混合物を10L作製した。この塗料原料混合物10Lを、ジーナス製湿式ジェットミル(PY)に0.4L/分の供給速度、圧力150MPaで供給し、3パス処理して透明導電性塗料を製造した。この高分散処理に要した時間は75分であった。

【0018】この塗料をバーコーター(＃3)で透明なポリエステルフィルム(100 $\mu$ mPET)上に塗布し、室温で24時間乾燥し、厚さ0.8 $\mu$ mの透明な塗膜を形成した。この塗布フィルム全光線透過率を日立製自記分光光度計(U-4000)で測定した結果、8

6.2%であった。透明なポリエステルフィルムの場合の全光線透過率は87.1%であった。また、この塗布フィルムをヘーズメーター(HGM-3D;スガ試験器製)でヘーズを測定した結果、5.4%であった。透明なポリエステルフィルムの場合のヘーズは4.6%であった。更に、この塗布フィルムの表面抵抗値を四探針法のロレスタHP(三菱化学製)で測定した結果、8K $\Omega$ /□であった。

【0019】(比較例1) 実施例1と同様にして塗料原料混合物を10L作製した。この塗料原料混合物をボールミル(0.5mm $\phi$ ジルコニアビーズ使用)に入れ、48時間分散処理を行い、透明導電性塗料を製造した。この塗料をバーコーター(＃3)で透明なポリエステルフィルム(100 $\mu$ mPET)上に塗布し、室温で24時間乾燥し、厚さ0.8 $\mu$ mの透明な塗膜を形成した。この塗布フィルムの全光線透過率は83.8%、ヘーズ9.6%、表面抵抗20K $\Omega$ /□であった。

【0020】(実施例2) 溶剤としてIPA20重量部、トルエン20重量部、シクロヘキサノン20重量部にモノメチルトリメトキシシランの加水分解物2重量部とシリコン変性アクリル樹脂8重量部を溶解し、アンチモンドープの酸化錫(平均1次粒子径0.02 $\mu$ m)30重量部添加して通常の攪拌機で予備混合し塗料原料混合物を得た。この塗料原料混合物をジーナス製湿式ジェットミル(PY)に0.5L/分の供給速度、圧力120MPaで供給し、5パス処理して透明導電性塗料を製造した。この高分散処理に要した時間は100分であった。この塗料をバーコーター(＃3)で透明なポリエステルフィルム(100 $\mu$ mPET)上に塗布し、室温で24時間乾燥し、厚さ0.8 $\mu$ mの透明な塗膜を形成した。この塗布フィルムの全光線透過率は86.0%、ヘーズ5.6%、表面抵抗500K $\Omega$ /□であった。

【0021】(比較例2) 実施例2と同様にして塗料原料混合物を10L作製した。この塗料原料混合物をタイナーミル(1.4L規模;0.5mm $\phi$ ジルコニアビーズ使用)に連続的にポンプ供給(0.5L/分)し、10パス処理して透明導電性塗料を製造した。この高分散処理に要した時間は200分であった。この塗料をバーコーター(＃3)で透明なポリエステルフィルム(100 $\mu$ mPET)上に塗布し、室温で24時間乾燥し、厚さ0.8 $\mu$ mの透明な塗膜を形成した。この塗布フィルムの全光線透過率は85.7%、ヘーズ6.0%、表面抵抗500K $\Omega$ /□であった。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来の透明導電塗料の工業的分散法であるボールミル、サンドミル等のメディア使用によるミルを用いた場合に比較して、分散時間が大幅に短縮されるのみならず、ビーズ等メディアの磨耗による得られる塗料の品質の経日変化への対策が不要で、圧力とパス回数のみで容

易に品質がコントロール出来ることから、その工業的利\* \*用価値は極めて大である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 井上 均

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オブ  
トニクス株式会社小田原工場内